

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/000445 A1

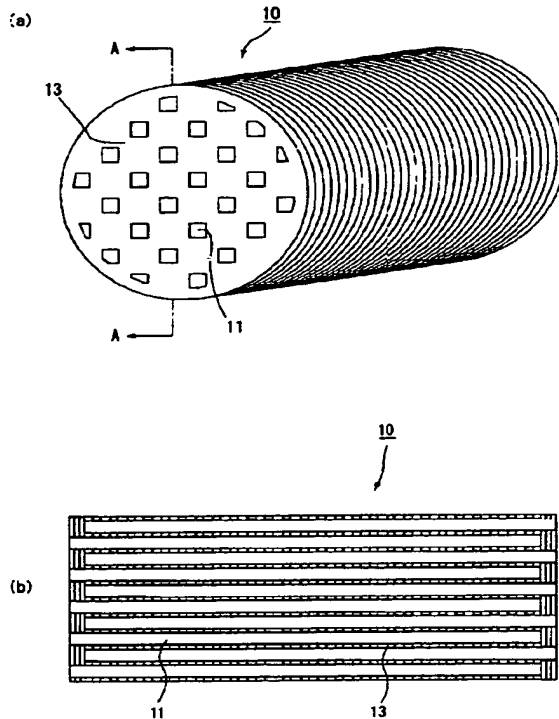
- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, B01J 35/04, 23/42  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008129  
(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-165588 2003 年 6 月 10 日 (10.06.2003) JP  
特願2003-197385 2003 年 7 月 15 日 (15.07.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038004 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO,

- Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).  
国枝雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).  
(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

/続葉有/

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



(57) Abstract: A honeycomb structure body used for a filter, capable of carrying a large amount of catalysts and of constraining the increase in pressure loss when the structure body collects particulates, having high particulate collecting capability, and capable of being effectively recovered and of purifying poisonous gases. The honeycomb structure body is a pillar-like honeycomb structure mainly made from inorganic fibers and having a large number of through-holes arranged in the length direction with wall portions in between. Among the inorganic fibers forming the honeycomb structure body, more fibers are oriented along a plane perpendicular to the forming direction of the through-holes than along a plane parallel to the forming direction of the through-holes.

(57) 要約: 本発明は、多量の触媒を担持することができ、かつ、パティキュレートを捕集した際の圧力損失の増加を抑制することができるとともに、パティキュレートの捕集能力も高く、効率よく再生及び有害ガスの浄化を行うことができるフィルタに用いられるハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、主に無機繊維からなり、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、前記ハニカム構造体を構成する無機繊維は、前記貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、前記貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向していることを特徴とする。

WO 2005/000445 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ハニカム構造体

## 技術分野

- [0001] 本出願は、2003年6月10日に出願された日本国特許出願2003-165588号、及び、2003年7月15日に出願された日本国特許出願2003-197385号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去する目的等に用いられるハニカム構造体に関する。

## 背景技術

- [0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが問題となっている。従来、排気ガス中のパティキュレートを捕集して排気ガスを浄化するために、種々のフィルタが提案されており、ハニカム構造を有するフィルタも知られている。
- [0003] 図4は、この種のハニカム構造を有するフィルタの一種を示した斜視図である。ハニカムフィルタ60は、炭化珪素等からなるハニカム構造体であり、ハニカムフィルタ60では、四角柱状の多孔質セラミック部材70が接着剤として機能するシール材層64を介して複数個結束されてセラミックブロック65を構成し、このセラミックブロック65の周囲にも、シール材層63が形成されている。
- 図5は、(a)は、図4に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のB-B線断面図である。
- 多孔質セラミック部材70は、ハニカム構造を有しており、長手方向に多数並設された貫通孔71同士を隔てる隔壁73がフィルタとして機能するようになっている。
- [0004] 即ち、多孔質セラミック部材70に形成された貫通孔71は、図5(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材72により目封じされ、一の貫通孔71に流入した排気ガスは、必ず貫通孔71を隔てる隔壁73を通過した後、他の貫通孔71から流出するようになっている。

- [0005] なお、外周に設けられたシール材層63は、ハニカムフィルタ60を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック65の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられている。
- [0006] このような構成のハニカムフィルタ60が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカムフィルタ60を通過する際に隔壁73により捕捉され、排気ガスが浄化される。
- また、ハニカム構造を有するフィルタとしては、複数の多孔質セラミック部材が結束されたもの以外に、全体がコーージェライト等からなる一のセラミックで一体として形成されたものや、アルミナ、シリカ、ムライト等からなる無機繊維を用いて、押出成形をしたハニカムフィルタや、抄造した無機繊維からなる無機シートや金属シートをロール状にコルゲート加工することによって製作したハニカムフィルタが知られている(例えば、特許文献1、2、3参照)。
- 上記構成のハニカムフィルタは、極めて耐熱性に優れ、パティキュレートの燃焼除去(以下、再生処理という)等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。
- [0007] また、排気ガス中のパティキュレートを捕集するとともに、CO、HC、NO<sub>x</sub>等の有害な排気ガスを浄化させることが可能なフィルタも知られており、このようなフィルタでは、フィルタとして機能する部分(貫通孔等)に排気ガスを浄化させるための触媒を付着させている。
- [0008] 触媒を付着させたハニカム構造体では、触媒にパティキュレートが付着することにより、パティキュレートの燃焼に必要な活性化エネルギーが触媒により低下し、低温でパティキュレートを燃焼させることができるため、従来から、触媒の分散度を向上させて反応サイトを増すことにより、パティキュレートを低い温度で燃焼させたり、排気ガスの浄化能力を向上させたりする方策が採られてきている。
- [0009] 上述の触媒を用いたフィルタでは、例えば、下記の2種類の方法を用いて再生や浄化を行っている。
- 第一の方法は、排気ガス中の有害ガスの浄化は連続的に行うが、捕集したパティキュレートがある程度堆積するまで再生処理は行わず、ある程度堆積した後、再生処

理を行って除去し、またパティキュレートを捕集するという工程を複数回繰り返す方法である。

- [0010] 第二の方法は、排気ガス中の有害ガスの浄化を連続的に行うとともに、パティキュレートの燃焼除去も連続的に行い、パティキュレートを堆積させることなく、次々に燃焼させる方法である。
- [0011] これらの方法を用い、低い圧力損失で、効率よい反応を引き起こさせるためには、パティキュレートと触媒との反応サイトを増加させることが好ましいので、ハニカム構造体の比表面積が大きくなるようにすればよいと考えられる。
- [0012] しかしながら、ハニカム構造体の貫通孔の断面積を小さくし、単位断面積当たりの貫通孔の個数を増加させてハニカム構造体の比表面積を大きくする方法を採用した場合、貫通孔の断面積が小さいため、排気ガスが流れにくくなり、圧力損失が高くなるので、実用的ではない。
- [0013] そのほかに、フィルタを構成する壁部の密度を下げて気孔率を大きくし、オープンポアからなる気孔を多く存在させ、フィルタ壁部の深層の気孔部分でも、パティキュレートを捕集させ、壁内部にある触媒とも接触させることが有効的であると考えられる。しかしながら、上述したようなフィルタで上記方策を用いると、フィルタの強度は低いものとなる。特に特許文献1に記載されているようなフィルタでは、フィルタの強度が非常に低いものになってしまう。そのため、これらのフィルタでは捕集したパティキュレートの燃焼除去（以下、再生処理という）を行う際、パティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向に大きな温度差が生じ、それによる熱応力に起因して容易にフィルタにクラック等の損傷が発生する。その結果、上述したようなフィルタでは、フィルタとしての機能を失ってしまうという問題があった。
- [0014] また、エンジンから排出する排気熱を再生処理及び浄化に有効利用するために、フィルタをエンジン直下に配置することが望ましいが、そのスペースは非常に限られたものである。そのため、フィルタには複雑な形状にも対応することが必要であるが、従来のフィルタでは、複雑な形状に対応することが非常に困難であった。
- また、積層したフィルタも開示されているが、このフィルタは、セラミック原料（杯土）にセラミック繊維を加えることにより靱性強化を図ったものであり、高気孔率化の概念が

なかった。(特許文献4参照)。

[0015] 特許文献1:特開平6-182228号公報

特許文献2:特開平4-2673号公報

特許文献3:特開2001-252529号公報

特許文献4:特開平8-12460号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、多量の触媒を担持することができ、かつ、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失の増加を抑制することができるとともに、効率よく再生及び／又は有害ガスの浄化を行うことができるハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0017] 第一の本発明は、主に無機繊維からなり、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
上記ハニカム構造体を構成する無機繊維は、上記貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、上記貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向していることを特徴とするハニカム構造体である。  
なお、第一の本発明において、無機繊維が、貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向しているとは、図8に示すように、ハニカム構造体(貫通孔を隔てる壁部)の破断面を観察して、貫通孔の形成方向と無機繊維101の方向とのなす角度 $\alpha$ が $0-45^{\circ}$ となるように配向している無機繊維101を貫通孔の形成方向に対して平行に配向している無機繊維とし、貫通孔の形成方向と無機繊維102とのなす角度 $\alpha$ が $45-90^{\circ}$ となるように配向している無機繊維102を貫通孔の形成方向に対して垂直方向に配向している無機繊維とした際、平行方向に配向している無機繊維よりも垂直方向に配向している無機繊維が多いことを意味する。なお、ハニカム構造体(貫通孔を隔てる壁部)の破断面における無機繊維の配向の確認は、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いて行うことができる。

[0018] また、第二の本発明は、主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とするハニカム構造体である。

以下、第一及び第二の本発明のハニカム構造体について説明する。

[0019] 第一又は第二の本発明のハニカム構造体では、長手方向に多数(又は複数)の貫通孔が並設されているが、上記貫通孔は、両端が目封じされていない通常の貫通孔のみから構成されていてもよく、いずれか一端が目封じされた貫通孔(以下、有底孔という)を含んで構成されていてもよい。

上記貫通孔が目封じされていない通常の貫通孔である場合には、上記ハニカム構造体は、パーティキュレートを捕集するフィルタとしては機能しないが、貫通孔を含む部分に触媒を付着させることにより、有害ガスの浄化装置として機能する。

[0020] 一方、上記多数の貫通孔が、いずれか一端が目封じされた有底孔である場合には、上記ハニカム構造体は、パーティキュレートを捕集するフィルタとして機能し、さらに、触媒が付着している場合には、パーティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能する。

[0021] 以下においては、主に、パーティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能するハニカム構造体について説明するが、上述したように、第一及び第二の本発明のハニカム構造体は、単にフィルタとして機能するものであってもよく、有害ガスの浄化装置として機能するものであってもよい。

[0022] 第一及び第二の本発明のハニカム構造体は、主な構成材料として無機繊維を用いているため、十分な強度を有する高気孔率のハニカム構造体を実現することができる。

ここで、主な構成材料としての無機繊維を用いているとは、その構成材料の半分以上が無機繊維の形状を残したもので構成されて、残りの構成成分が有機バインダや無機バインダ等であることをいう。

また、第一の本発明のハニカム構造体を構成する無機繊維は、上記貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、上記貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿っ

てより多く配向している。従って、排気ガスがハニカム構造体の壁部を透過しやすくなるので、初期の圧力損失を低減することができるとともに、パティキュレートが壁内部により深層ろ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。また、ハニカム構造体を成形する前に構成材料である無機繊維に触媒を付着させることができるため、より均一に分散させて触媒をハニカム構造体に付着させることができる。その結果、第一の本発明のハニカム構造体では、有害ガスの浄化機能を増大させることができる。

[0023] また、無機繊維に触媒を付着させた場合には、無機繊維が貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、貫通孔の形成方向に対して垂直に近い方向に配向している割合が多くなると、排気ガスが無機繊維の配向方向に平行に流れる割合が多くなり、そのために、パティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会（確率）が増加し、パティキュレートが燃焼しやすくなる。

[0024] さらに、高気孔率にできるので、熱容量を小さくすることができるため、内燃機関から排出される排気熱によって、早期に触媒の活性温度（再生、浄化）まで上昇させることができる。特に、フィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いる場合に優位であると考えられる。

[0025] さらに、第一及び第二の本発明のハニカム構造体は成形前に構成材料である無機繊維に触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。また、長手方向に積層されてなるため、長手方向に対する触媒の分散度及び触媒種を用途にあわせて自由に組み合わせ積層することが可能である。その結果、第一及び第二の本発明のハニカム構造体は、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

[0026] また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなることがあるが、第二の本発明のハニカム構造体は長手方向に積層してなるので、容易に、また材料の無駄がなく対応することが可能である。

また、再生処理等の際にパティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向には大きな温度差が生じ、それによってフィルタに大きな熱応力がかかるが、第二の本



発明のハニカム構造体は長手方向に積層されてなるので、フィルタ全体に大きな温度差が生じて、それぞれのユニットあたりに生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいためにクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。特に上述したような複雑な形状のフィルタでは形状上、熱応力に対して非常に弱くなるが、第二の本発明のハニカム構造体では複雑な形状であっても、上記の理由でクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。

[0027] また、第二の本発明のハニカム構造体は、異なるユニットを交互にもしくはランダムに積層することでハニカム構造体の壁部の表面に凹凸を容易に形成することができる。そして、壁部の表面に凹凸を形成することにより、ろ過面積が増加し、パーティキュレート捕集した際の圧力損失を低下させることができると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れが乱流となり、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力によるクラック等の損傷を防止することができると考えられる。なお、第一の本発明についても、貫通孔が重なり合うように積層されてなるものである場合には、上述した第二の本発明と同様の作用効果が得られる。

[0028] また、第三の本発明のハニカム構造体の製造方法は、主に無機繊維からなり、貫通孔が形成されたシートを、上記貫通孔が重なるように積層することを特徴とする。このような第三の本発明のハニカム構造体の製造方法を用いることにより、第一及び第二の本発明に係るハニカム構造体を好適に製造することができる。

#### 発明の効果

[0029] 第一の本発明のハニカム構造体では、無機繊維が貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向しているため、気孔率を高くすれば、ハニカム構造体の内部を含め、より多くの触媒をハニカム構造体に付着させて、有害ガスの浄化機能を増大させることができ、初期の圧力損失を低減することができるとともに、パーティキュレートを壁内部により深層ろ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パーティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。なお、第一の本発明のハニカム構造体は、構成材料として無機繊維を用いているため、気孔率を高くしても十分な強度を確保することができる。

[0030] また、無機繊維に触媒を付着させた場合には、無機繊維が貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、貫通孔の形成方向に対して垂直に近い方向に配向している割合が多くなると、排気ガスが無機繊維の配向方向に平行に流れる割合が多くなり、そのために、パーティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増加し、パーティキュレートが燃焼しやすくなる。

さらに、高気孔率にすれば、熱容量が小さくなり、エンジンからの排気熱によって、容易に触媒の活性温度までハニカム構造体の温度を上げることができる。そのため、効率よく排気熱を再生及び浄化に利用することができる。

[0031] また、第二の本発明のハニカム構造体は、主な構成材料として無機繊維を用いているため、十分な強度を有する高気孔率のハニカム構造体を実現することができる。そのため、圧力損失を低くすることができるとともに、パーティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増え、パーティキュレートの燃焼を容易に行うことができる。さらに、熱容量が小さいため、内燃機関から排出される排気熱によって、早期に触媒の活性温度まで上昇させることができる。特に、フィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いる場合に優位であると考えられる。

[0032] また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなることがあるが、第二の本発明のハニカム構造体は長手方向に積層してなるので、容易に、また材料の無駄がなく対応することが可能である。

また、再生処理等の際にパーティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向には大きな温度差が生じ、それによってフィルタに大きな熱応力がかかるが、第二の本発明のハニカム構造体は長手方向に積層されてなるので、フィルタ全体には大きな温度差が生じても、それぞれのユニットあたりに生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいためにクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。特に上述したような複雑な形状のフィルタでは形状上、熱応力に対して非常に弱くなるが、第二の本発明のハニカム構造体では複雑な形状であっても、上記の理由でクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。

[0033] さらに、第二の本発明のハニカム構造体は成形前に構成材料である無機繊維に触

媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。また、長手方向に積層されてなるため、長手方向に対する触媒の分散度及び触媒種を用途にあわせて自由に組み合わせ積層することが可能である。その結果、第二の本発明のハニカム構造体は、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

[0034] また、第二の本発明のハニカム構造体は、異なるユニットを交互にもしくはランダムに積層することでハニカム構造体の壁部の表面に凹凸を容易に形成することができる。そして、壁部の表面に凹凸を形成することにより、ろ過面積が増加し、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低下させることができると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れが乱流となり、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力によるクラック等の損傷を防止することができると考えられる。

[0035] また、第三の本発明のハニカム構造体の製造方法では、第一及び第二の本発明に係るハニカム構造体を好適に製造することができる。

#### 発明の実施の形態

[0036] まず、第一の本発明のハニカム構造体の実施の形態について説明する。

実施の形態に係る第一の本発明のハニカム構造体は、いずれか一端が目封じされた多数の貫通孔(以下、有底孔という)が壁部を隔てて長手方向に並設され、フィルタとして機能するように構成された柱状のハニカム構造体であって、

上記ハニカム構造体を構成する無機繊維は、上記有底孔の形成方向に対して平行な面に比べて、上記有底孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向していることを特徴とするハニカム構造体である。

[0037] 第一の本発明のハニカム構造体は、主に無機繊維からなる。

上記無機繊維の材質としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等の酸化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲストン等の炭化物セラミック等を挙げることができる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] 上記無機繊維の繊維長の望ましい下限値は、0.1mm、望ましい上限値は、100mm

m、より望ましい下限値は、0.5mm、より望ましい上限値は、50mmである。また、上記無機繊維の繊維径の望ましい下限値は、1 $\mu$ m、望ましい上限値は、30 $\mu$ m、より望ましい下限値は、2 $\mu$ m、より望ましい上限値は、20 $\mu$ mである。

- [0039] 上記ハニカム構造体は、上記無機繊維のほかに、一定の形状を維持するためにこれらの無機繊維同士を結合するバインダを含んでもよい。

上記バインダとしては特に限定されず、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラス、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等を挙げることができる。

- [0040] 上記バインダの含有量の望ましい下限値は、5wt%、望ましい上限値は、50wt%であり、より望ましい下限値は、10wt%、より望ましい上限値は、40wt%であり、特に望ましい上限値は、20wt%である。

- [0041] 上記ハニカム構造体のみかけの密度の望ましい下限値は、0.05g/cm<sup>3</sup>、望ましい上限値は、1.00g/cm<sup>3</sup>、より望ましい下限値は、0.10g/cm<sup>3</sup>、より望ましい上限値は、0.50g/cm<sup>3</sup>である。

また、上記ハニカム構造体の気孔率の望ましい下限値は、60容量%、望ましい上限値は、98容量%、より望ましい下限値は、80容量%、より望ましい上限値は、95容量%である。

上記気孔率が60容量%を以上では、ハニカム構造体にパーティキュレートが深く浸透して濾過されやすくなるので、壁の内部に担持された触媒とパーティキュレートとが接触しやすく、反応性がより向上することとなると考えられる。但し、上記気孔率が98容量%を超えると強度が不十分となりやすい。

なお、みかけの密度や気孔率は、例えば、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

- [0042] 上記ハニカム構造体を構成する無機繊維には、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属からなる触媒が担持されていてもよい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素が加わることもある。

このような触媒が担持されていることで、第一の本発明のハニカム構造体を用いたフ

フィルタは、排気ガス中のパーティキュレートを捕集し、触媒により再生処理を行うことができるフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒コンバータとして機能することができる。

[0043] 上記貴金属からなる触媒が担持された第一の本発明に係るハニカムフィルタは、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、第一の本発明のハニカムフィルタが触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

[0044] 次に、図面を参照しながら第一の本発明の実施形態を説明する。

上記ハニカム構造体は、無機粒子及び金属粒子を少量含んでいてもよい。上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等からなる無機粉末等を挙げることができる。金属粒子としては、例えば、金属シリコン、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045] 図1(a)は、第一の本発明のハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[0046] 図1(a)に示したように、ハニカム構造体10は、いずれか一端が目封じされた多数の有底孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設され、フィルタとして機能する円柱形状のものである。

すなわち、図1(b)に示したように、有底孔11は、排気ガスの入口側又は出口側に相当する端部のいずれかが目封じされ、一の有底孔11に流入した排気ガスは、必ず有底孔11を隔てる隔壁13を通過した後、他の有底孔11から流出し、フィルタとして機能するようになっている。

[0047] 上記壁部の厚さの望ましい下限値は、0.2mm、望ましい上限値は、10.0mm、より望ましい下限値は、0.3mm、より望ましい上限値は、6mmである。

[0048] 上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度の望ましい下限値は、0.16個/cm<sup>2</sup>(1.0個/in<sup>2</sup>)、望ましい上限値は、62個/cm<sup>2</sup>(400個/in<sup>2</sup>)、より望ましい下限値は、0.62個/cm<sup>2</sup>(4.0個/in<sup>2</sup>)、より望ましい上限値は、

31個/cm<sup>2</sup>(200個/in<sup>2</sup>)である。

また、貫通孔の大きさは、1.4mm×1.4mm〜16mm×16mmが望ましい。

[0049] 第一の本発明のハニカム構造体は、上記構成の一体物であってもよいが、図1に示したように、厚さが0.1〜20mm程度のシート状物10aを長手方向に積層して形成した積層体であることが望ましい。

この際、長手方向に貫通孔11が重なり合うように、シート状物10aが積層されている方が望ましい。

ここで、貫通孔が重なり合うように積層されているとは、隣り合うシート状物に形成された貫通孔同士が連通するように形成されていることをいう。

上記シート状物は、抄造法等により容易に得ることができ、これを積層することにより積層体からなるハニカム構造体を得ることができるからである。積層体は、無機の接着材等により接着形成されていてもよく、単に物理的に積層されているのみであってもよい。積層体を作製する際には、排気管に装着するためのケーシング(金属製の筒状体)に、直接、積層し、圧力を加えることにより、ハニカム構造体を構成することができる。この場合、当初から複数の積層体となっているため、クラックの発生等を防止することができる。シート状物の作成方法、積層方法等については、後述する。

[0050] 図1に示したハニカム構造体10の形状は円柱状であるが、第一の本発明のハニカム構造体は、円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の柱形状、大きさのものであってもよい。

また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなるが、第一の本発明の場合、図6(a)に示すように、片側に凹部が形成された形状のフィルタ30や、図6(b)に示すように、両側に凹部が形成された形状のフィルタ40のような複雑な形状であっても、抄造シート30a、40aを長手方向に重ねることにより、容易に作製することができる。また、抄造シート30a、30bを長手方向に重ねるので、長手方向に曲がっている場合や長手方向に少しずつ変形していつている場合であっても、容易に作製することができるという大きな特徴を有する。

[0051] ハニカム構造体を用いたフィルタを再生させるとは、パーティキュレートを燃焼させること

を意味するが、第一の本発明のハニカム構造体を再生する方法としては、排気ガス流入側に設けた加熱手段によりハニカム構造体を加熱するような方式であってもよく、ハニカム構造体に酸化触媒を担持させ、この酸化触媒により排気ガス中の炭化水素等が酸化することによって発生する熱を利用することで、排気ガスの浄化と並行して再生を行う方式であってもよい。さらに、固体のパティキュレートを直接酸化する触媒をフィルタに設ける方式やフィルタの上流側に設けた酸化触媒により $\text{NO}_x$ を酸化して $\text{NO}_2$ を生成し、その $\text{NO}_2$ を用いてパティキュレートを酸化する方式であってもよい。

[0052] 次に、第二の本発明のハニカム構造体の実施形態について簡単に説明する。

第二の本発明のハニカム構造体の実施の形態は、下記の点で、第一の本発明のハニカム構造体の実施の形態と異なる以外は、略同一である。すなわち、第二の本発明のハニカム構造体では、必ず長手方向に貫通孔が重なり合うように、シート状物が積層されている点、及び、必ずしも無機繊維が所定の方法に配向していなくてもよい点で、第一の本発明のハニカム構造体の実施の形態と異なる以外は、その構成は略同一である。従って、ここでは各構成要件の詳細な説明は省略する。

[0053] 第一及び第二の本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図3は、第一及び第二の本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0054] 図3に示したように、排気ガス浄化装置200では、第一及び第二の本発明のハニカム構造体20の外方をケーシング23が覆っており、ケーシング23の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管24が接続されており、ケーシング23の他端部には、外部に連結された排出管25が接続されている。なお、図3中、矢印は排気ガスの流れを示している。

[0055] このような構成からなる排気ガス浄化装置200では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管24を通過してケーシング23内に導入され、ハニカム構造体20の貫通孔から壁部(隔壁)を通過してこの壁部(隔壁)でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管25を通過して外部へ排出されることとなる。

[0056] そして、ハニカム構造体20の壁部(隔壁)に大量のパティキュレートが堆積し、圧力

損失が高くなると、上述した手段によってハニカム構造体20の再生処理を行う。

[0057] 次に、第三の本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体の製造方法は、主に無機繊維からなり、貫通孔が形成されたシートを、上記貫通孔が重なるように積層することを特徴とする。

本発明のハニカム構造体の製造方法を用いることにより、上述した実施の形態の第一または第二の本発明のハニカム構造体を好適に製造することができる。

[0058] 以下、本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について、工程順に図2を参照しながら説明する。

#### (1) 無機繊維への触媒付与工程

アルミナファイバ等の無機繊維を、例えば、Pt等の貴金属からなる触媒を担持した酸化物のスラリーに含浸した後引き上げ、加熱することにより、触媒が付着した無機繊維を調製する。触媒を含むスラリーに無機繊維を含浸した後引き上げ、加熱することにより、直接、無機繊維に触媒を付着させてもよい。触媒の担持量は、0.01〜1g/無機繊維10gが好ましい。触媒が担持されていないハニカム構造体を製造する際には、この工程は必要ない。

このように、第一及び第二の本発明のハニカム構造体では、成形前に構成材料である無機繊維に直接触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。そのため、得られるハニカム構造体では、パーティキュレートの燃焼機能及び有害ガスの浄化機能を増大させることができる。なお、触媒の付与は、抄造シートを作製後に行ってもよい。

#### [0059] (2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、水1リットルに対し(1)の工程で得られた触媒を担持した無機繊維を5〜100gの割合で分散させ、そのほかにシリカゾル等の無機バインダを無機繊維100重量部に対して10〜40重量部、アクリルラテックス等の有機バインダを1〜10重量部の割合で添加し、さらに、必要により、硫酸アルミニウム等の凝結剤、ポリアクリルアミド等の凝集剤を少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製する。

[0060] 上記有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹



脂、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

[0061] (3)抄造工程

(2)で得られたスラリーを、所定形状の穴が互いに所定の間隔で形成された穴開きメッシュにより抄き、得られたものを100〜200℃程度の温度で乾燥することにより、図2(a)に示すような、貫通孔が形成された所定厚さの抄造シート10aを得る。抄造シート10aの厚さは、0.1〜20mmが望ましい。

第一及び第二の本発明では、例えば、所定形状の穴が市松模様形成されているメッシュを用いることにより、両端部用の抄造シート10bを得ることができる。すなわち、この抄造シートを数枚両端部に用いれば、貫通孔を形成した後、両端部の所定の貫通孔を塞ぐという工程を行うことなく、フィルタとして機能するハニカム構造体を得ることができる。

[0062] (4)積層工程

図2(b)に示すように、片側に抑え用の金具を有する円筒状のケーシング23を用い、まず、ケーシング23内に、両端部用の抄造シート10bを数枚積層した後、内部用の抄造シート10aを所定枚数積層する。そして、最後に、両端部用の抄造シート10bを数枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、キャニングまで完了したハニカム構造体を作製することができる。

この工程では、貫通孔が重なり合うように、抄造シート10a、10bを積層する。

[0063] 上記ハニカム構造体が、このように単に、抄造シートを物理的に積層しているのみであると、このハニカム構造体を排気通路に配設した際、このハニカム構造体にある程度の温度分布が発生しても、一枚の抄造シートの温度分布は小さく、クラック等が発生しにくい。

また、上記抄造により、上記無機繊維は、抄造シートの主面にほぼ平行に配向し、積層体を作製した際には、上記無機繊維は、貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向している。従って、排気ガスがハニカム構造体の壁部を透過しやすくなる結果、初期の圧力損失を低減することができるとともに、パーティキュレートが壁内部により深層ろ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パーティキュレート捕集時の圧力損失の

上昇を抑制することができる。

また、排気ガスが無機繊維の配向方向に平行に流れる割合が多くなるために、パーティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増加し、パーティキュレートが燃焼しやすくなる。

- [0064] また、穴の寸法が異なる抄造シートを作製し、これらを積層していけば、有底孔が凹凸を形成し、その表面積が大きな有底孔を形成することができる。従って、ろ過面積が大きくなり、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低くすることが可能となる。よって、多くのパーティキュレートを捕集することが可能となる。穴の形状については特に四角形(正方形)に限定されず、三角形、六角形、八角形、十二角形、円形、楕円形等の任意の形状であってよい。

#### 実施例

- [0065] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0066] (実施例1)

(1) 無機繊維への触媒付与工程

アルミナファイバ(平均繊維径:  $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長: 0.3mm)を、Ptを担持したアルミナスラリー(Pt濃度: 5wt%)に2分間含浸した後、500℃で加熱することにより、触媒が付着したアルミナファイバを調製した。Ptの担持量は、0.24g/アルミナ10gであった。

[0067] (2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、(1)の工程で得られたアルミナファイバを水1リットルに対して10gの割合で分散させ、そのほかに無機バインダとして、シリカゾルをファイバに対して5wt%、有機バインダとしてアクリルラテックスを3wt%の割合で添加した。さらに、凝結剤として硫酸アルミニウム、凝集剤としてポリアクリルアミドを、ともに少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製した。

[0068] (3) 抄造工程

(2)で得られたスラリーを、4.5mm×4.5mmの穴が互いに2mmの間隔でほぼ全面に形成された直径143.8mmの穴開きメッシュにより抄き、得られたものを150℃

で乾燥することにより、4.5mm×4.5mmの穴が互いに2mmの間隔で全面に形成された1mmの厚さの抄造シートA<sub>1</sub>を得た。

また、両端部用のシートを得るため、4.5mm×4.5mmの穴が市松模様形成されているメッシュを用い、同様に抄造、乾燥を行うことにより、4.5mm×4.5mmの穴が市松模様で形成された抄造シートBを得た。

[0069] (4) 積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、抄造シートBを3枚積層した後、抄造シートA<sub>1</sub>を150枚積層し、最後に抄造シート3枚を積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、その長さが150mmの積層体からなるハニカム構造体を得た。このハニカム構造体のPtの担持量は、5g/lであった。

なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各シートを積層した。

[0070] (実施例2、3)

Pt触媒の担持量を0.1g/アルミナ10g(実施例2)、0.15g/アルミナ10g(実施例3)としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。実施例2に係るハニカム構造体のPtの担持量は、2g/lであり、実施例3に係るハニカム構造体のPtの担持量は、3g/lであった。

[0071] (実施例4、5)

アルミナファイバの繊維長を10mm(実施例4)、50mm(実施例5)としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0072] (実施例6、7)

アルミナファイバの代わりに、シリカ-アルミナファイバ(実施例6:平均繊維径:3μm、平均繊維長:1mm)、シリカ-アルミナファイバ(実施例7:平均繊維径:3μm、平均繊維長:20mm)を用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0073] (実施例8)

抄造シートA<sub>1</sub>と同形状で、厚さが2mmの抄造シートA<sub>2</sub>を用い、積層する抄造シートA<sub>2</sub>を75枚としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0074] (実施例9)

抄造シート $A_1$ と同形状で、厚さが15mmの抄造シート $A_3$ を用い、積層する抄造シート $A_3$ を10枚としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0075] (実施例10)

実施例1と同様の抄造シート $A_1$ を75枚作製するとともに、穴の大きさを4.0mm×4.0mmとした以外は抄造シート $A_1$ と同様の抄造シート $A_4$ を75枚作製し、これらを交互に積層した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0076] (実施例11)

実施例1と同様の抄造シート $A_1$ を75枚作製するとともに、穴の大きさを3.5mm×3.5mmとした以外は抄造シート $A_1$ と同様の抄造シート $A_5$ を75枚作製し、これらを交互に積層した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0077] (比較例1)

実施例1と同様に、(1)無機繊維への触媒付与工程、(2)抄造用スラリーの調製工程を行い、次に、穴の開いていない144mm×150mmのメッシュにより抄き、得られたものを150℃で乾燥することにより、144mm×150mm×2mmの抄造シートCを得た。また、抄造シートCを144mm×4.5mm×2mmに切り出すことにより、抄造シートDを作製した。

## [0078] (4)積層工程

抄造シートDを、144mm×2mmの面が接するようにして、抄造シートCの表面に4.5mm間隔で無機接着剤により接着して貼り付け、144mm×150mm×6.5mmの積層用シートを作製した。さらに、この積層用シートを無機接着剤により接着して積層し、144mm×150mm×145mmの四角柱形状のハニカム構造体を作製した。この後、最終的に直径143.8mmの円柱形状になるように外周の切削加工及び外周に無機接着剤を用いてシール材塗布を行うことで、4.5mm×4.5mmの貫通孔が形成された円柱形状のハニカム構造体を得た。

次に、一端に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)内に、抄造シートBを3枚積層した後、得られた円柱形状のハニカム構造体を押しこみ、さらに抄造シートBを3枚積層し、最後に、ケーシングの他端に、抑え用の金具を取り付

けて固定することにより、直径143.8mm、長さ150mmのハニカム構造体を得た。

[0079] (比較例2)

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末20重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダ(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 $400^{\circ}\text{C}$ で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 $2200^{\circ}\text{C}$ 、3時間で焼成を行うことにより、その大きさが $33\text{mm} \times 33\text{mm} \times 150\text{mm}$ で、貫通孔の数が $3.1\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが2mmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

[0080] (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバ19.6重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子67.8重量%、シリカゾル10.1重量%及びカルボキシメチルセルロース2.5重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が141.8mmの円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0081] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバ(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0082] 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を $120^{\circ}\text{C}$ で乾燥して、円柱形状のハニカム構造体を製造した。その後、従来からの方法によりこのハニカム構造体にPtを $5\text{g}/\text{l}$ 付着させた。

[0083] (比較例3)

(1) アルミナファイバ(平均繊維径: $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長:0.3mm)65重量%と、シリ

カゾル30重量%、有機バインダ(メチルセルロース)を3重量%、可塑剤と潤滑剤とをそれぞれ1重量%加えて混合及び混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を製作した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1200℃、3時間で焼成を行うことにより、その大きさが直径143.8mm×長さ150mmで、貫通孔の数が3.1個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが2mmのハニカム構造体を製造した。

(2)その後、従来からの方法(Ptを担持したアルミナスラリーにハニカム構造体を浸漬する方法)によりこのハニカム構造体にPtを5g/l附着させた。

[0084] (評価方法)

(1)パティキュレート内部への浸透度の観察

触媒を担持していないほかは、実施例及び比較例と同様のハニカム構造体を製造し、各実施例及び比較例に係るハニカム構造体をフィルタとしてエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とした。そして、上記エンジンを回転数3000min<sup>-1</sup>、トルク50Nmで10分間運転し、長手方向に垂直な面で切断した後、パティキュレートがどの程度内部に到達しているかを走査型電子顕微鏡写真(SEM)で観察し、どの部分までパティキュレートが到達しているかを決定した。表2には、内部到達度として示している。

[0085] (2)生処理に関する観察

触媒を担持していないほかは、実施例及び比較例と同様のハニカム構造体を製造し、各実施例及び比較例に係るハニカム構造体をフィルタとしてエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とした。そして、上記エンジンを回転数3000min<sup>-1</sup>、トルク50Nmでフィルタに8g/lのパティキュレートが捕集されるまで運転し、その後、パティキュレートを燃焼させる再生処理を施した。

[0086] ここで、実施例1～11のハニカム構造体では、再生時におけるフィルタ内の温度を排気ガス流入側から20mmの箇所にあるシートの前後と、排気ガス流出側から20mmの箇所にあるシートの前後とで測定した。そして、それぞれの箇所でのシート1枚当

たりの長手方向に生じる温度差を算出した。また、比較例1〜3のハニカム構造体では排気ガス流入側から20mmの箇所と排気ガス流出側から20mmの箇所で温度を測定した。そして、ハニカム構造体の長手方向に生じる温度差を算出した。

さらに、上述した8g/lのパティキュレートの捕集と再生処理とを100回繰り返す、その後、ハニカム構造体を長手方向に垂直な面で切断し、クラックの発生の有無を走査型電子顕微鏡写真(SEM)で観察した。

[0087] (3) 圧力損失の増加に関する観察

各実施例及び比較例に係るフィルタをエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数 $1200\text{min}^{-1}$ 、トルク $10\text{Nm}$ で100分間運転し、パティキュレート捕集量と圧力損失を測定した。

[0088] (4) ハニカム構造体の気孔率

ハニカム構造体の気孔率を重量気孔率測定法により測定した。

製造条件及び評価結果を表1、2に示す。

[0089] [表1]

|       | 無機繊維材料   | 平均繊維径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均繊維長<br>(mm) | 繊維方向   |
|-------|----------|----------------------------|---------------|--------|
| 実施例1  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例2  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例3  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例4  | アルミナ     | 5                          | 10            | 有底孔に垂直 |
| 実施例5  | アルミナ     | 5                          | 50            | 有底孔に垂直 |
| 実施例6  | シリカーアルミナ | 3                          | 1.0           | 有底孔に垂直 |
| 実施例7  | シリカーアルミナ | 3                          | 20            | 有底孔に垂直 |
| 実施例8  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例9  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例10 | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 実施例11 | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に垂直 |
| 比較例1  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に平行 |
| 比較例2  | —        | ---                        | ---           | ---    |
| 比較例3  | アルミナ     | 5                          | 0.3           | 有底孔に平行 |

[0090] [表2]

|       | 再生時のハニカム構造体に生じる温度差                |                                   | クラックの有無 | 圧力損失 (kPa) |           | 気孔率 (%) | 内部到達度 (mm) |
|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------|------------|-----------|---------|------------|
|       | 排気ガス流入側から20mmの箇所のシート1枚に生じる温度差(°C) | 排気ガス流出側から20mmの箇所のシート1枚に生じる温度差(°C) |         | 初期圧損       | 6g/1補集後圧損 |         |            |
| 実施例1  | 1                                 | 2                                 | 無       | 10.3       | 21.9      | 90      | 2.0        |
| 実施例2  | 1                                 | 2                                 | 無       | 10.3       | 23.1      | 92      | 2.0        |
| 実施例3  | 1                                 | 2                                 | 無       | 10.3       | 23.4      | 87      | 2.0        |
| 実施例4  | 1                                 | 2                                 | 無       | 8.6        | 19.6      | 85      | 2.0        |
| 実施例5  | 1                                 | 2                                 | 無       | 7.2        | 18.2      | 89      | 2.0        |
| 実施例6  | 1                                 | 2                                 | 無       | 9.1        | 20.1      | 88      | 2.0        |
| 実施例7  | 1                                 | 2                                 | 無       | 8.8        | 19.8      | 90      | 2.0        |
| 実施例8  | 2                                 | 5                                 | 無       | 10.4       | 22.4      | 84      | 2.0        |
| 実施例9  | 2                                 | 5                                 | 無       | 10.7       | 22.7      | 85      | 2.0        |
| 実施例10 | 15                                | 25                                | 無       | 11.2       | 20.1      | 88      | 2.0        |
| 実施例11 | 15                                | 25                                | 無       | 12.1       | 19.7      | 89      | 2.0        |
| 比較例1  | 190                               |                                   | 有       | 11.4       | 29.4      | 87      | 1.0        |
| 比較例2  | 170                               |                                   | 有       | 15.7       | 40.0      | 45      | 0          |
| 比較例3  | 195                               |                                   | 有       | 11.6       | 30.1      | 85      | 0.9        |

注) 比較例1～3では、排気ガス流入側及び排気ガス流出側からそれぞれ20mmの箇所の温度を測定し、両者の温度差を算出して再生時のハニカム構造体に生じる温度差とした。

[0091] 表1、2に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、ハニカム構造体を構成する無機繊維は、貫通孔(有底孔)の形成方向に対して平行な面に比べて、貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向しているので、貫通孔(有底孔)の形成方向に平行な面に沿ってより多く配向している比較例1に係るハニカム構造体やセラミック粒子を焼成して製造したハニカム構造体(比較例2)に比



べて、パティキュレートがハニカム構造体のより内部まで達している。

[0092] 図6、7は、実施例1及び比較例1に係るハニカム構造体の排気ガスが流入する貫通孔より1.5mm内部の壁内の状態を示したSEM写真である。これらの写真より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、この部分までパティキュレートが到達し、捕集されているのに対し、比較例1に係るハニカム構造体では、パティキュレートが到達していない。比較例2に係るハニカム構造体については、図面を省略している。

[0093] また、実施例に係るハニカム構造体では、セラミック粒子を焼成して製造したハニカム構造体(比較例2)に比べて、気孔率を高くすることができたので、初期圧力損失、6g/L捕集時の圧力損失が低くなっている。

[0094] 表2に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、再生時におけるシート状物1枚あたりに生じる温度差は1〜25℃であった。  
これに対して、比較例に係るハニカム構造体では、再生時におけるハニカム構造体に生じる温度差は170〜195℃であった。

そのため、表2にも示したように、比較例に係るハニカム構造体では、再生処理後にクラックが観察されたのに対し、実施例に係るハニカム構造体では、再生処理後にもクラックは観察されなかった。

[0095] また、実施例に係るハニカム構造体では、セラミック粒子を焼成して製造したハニカム構造体(比較例2)に比べて、気孔率を高くすることができたので、初期圧力損失、及び、パティキュレート捕集時の圧力損失が低くなっていた。  
また、実施例10、11に係るハニカム構造体では、壁部の表面に凹凸が形成されており、このようなハニカム構造体では、パティキュレート捕集後の圧力損失が低くなることが明らかとなった。

#### 図面の簡単な説明

[0096] [図1](a)は、第一の本発明のハニカム構造体を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示すハニカム構造体のA-A線断面図である。

[図2](a)は、第一の本発明のハニカム構造体を構成する抄造シートを模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示す抄造シートを積層してハニカム構造体を作製する様子を示す斜視図である。

[図3]第一の本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図4]従来のハニカムフィルタを模式的に示す斜視図である。

[図5](a)は、図4に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のB-B線断面図である。

[図6]実施例1に係るハニカム構造体の貫通孔より1.5mm内部の状態を示したSEM写真である。

[図7]比較例1に係るハニカム構造体の貫通孔より1.5mm内部の状態を示したSEM写真である。

[図8](a)は、ハニカム構造体を模式的に示す正面図であり、(b)は、(a)に示すハニカム構造体のB-B線断面図である。

[図9](a)は、第一の本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、第一の本発明のハニカム構造体のさらに別の一例を模式的に示す斜視図である。

#### 符号の説明

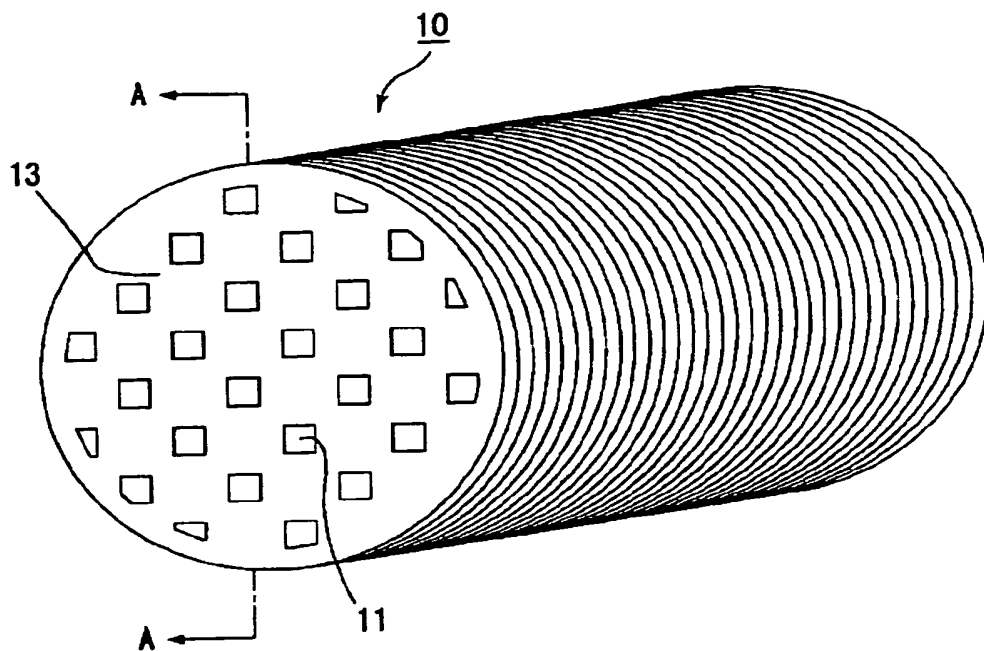
- [0097] 10 ハニカム構造体  
10a、10b 抄造シート  
11 有底孔(貫通孔)  
13 壁部  
20 ハニカム構造体  
23 ケーシング  
200 排気ガス浄化装置

## 請求の範囲

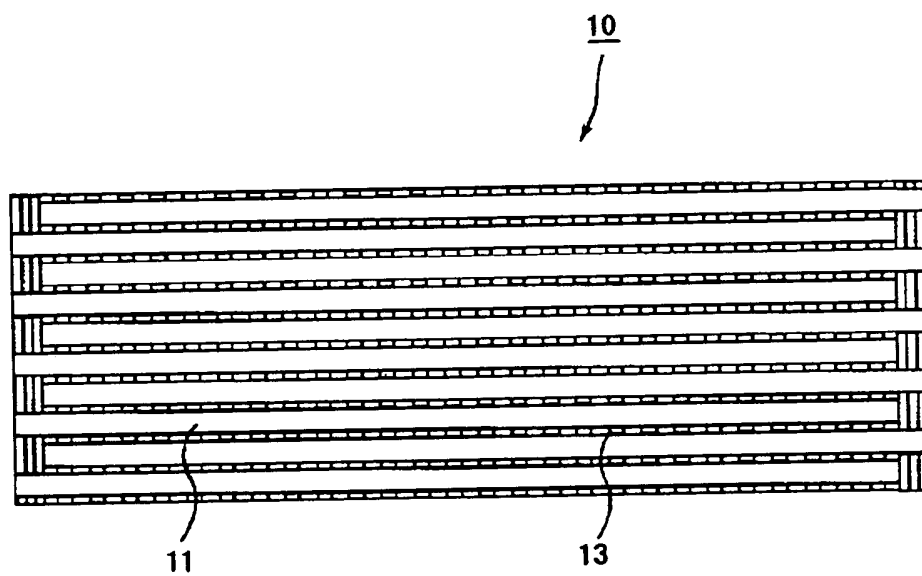
- [1] 主に無機繊維からなり、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
前記ハニカム構造体を構成する無機繊維は、前記貫通孔の形成方向に対して平行な面に比べて、前記貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向していることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなる請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 前記貫通孔の端部のいずれか一方が目封じされてなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 気孔率が60－98容量%である請求項1－3のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [5] 前記無機繊維に触媒が担持されている請求項1－4のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [6] 排気ガス浄化装置用フィルタとして機能する請求項1－5に記載のハニカム構造体。
- [7] 主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とするハニカム構造体。
- [8] 主に無機繊維からなり、貫通孔が形成されたシートを、前記貫通孔が重なるように積層することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[図1]

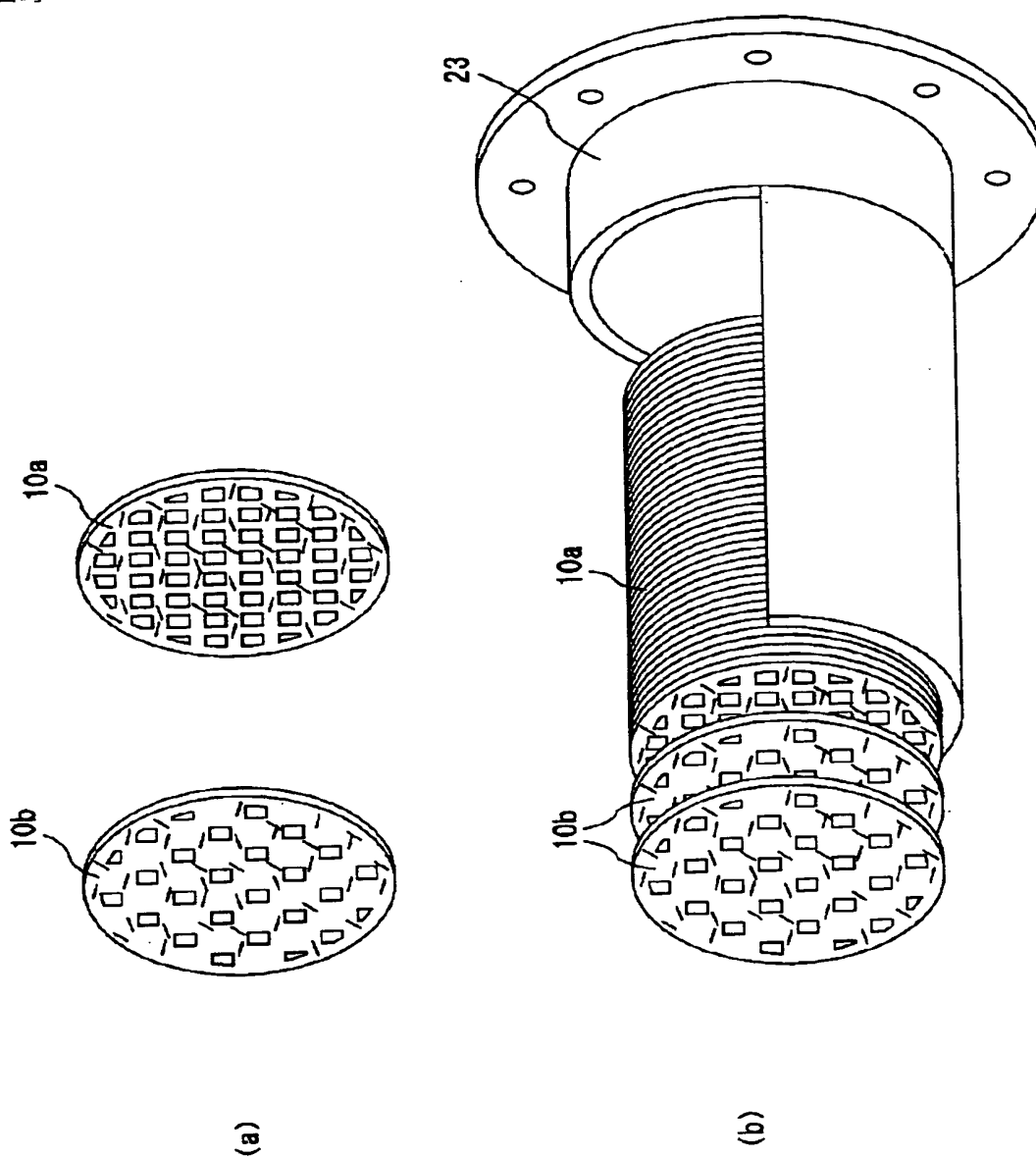
(a)



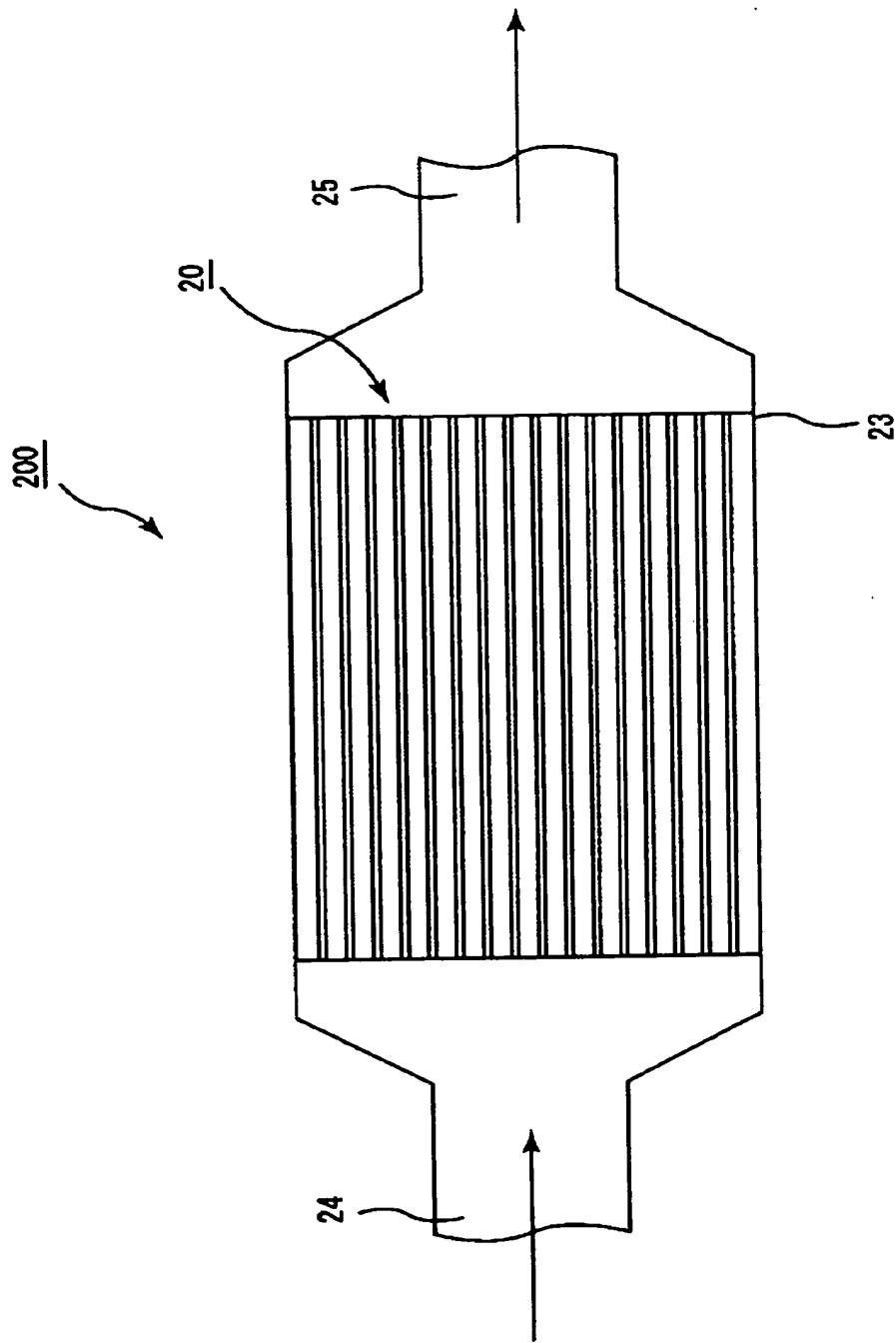
(b)



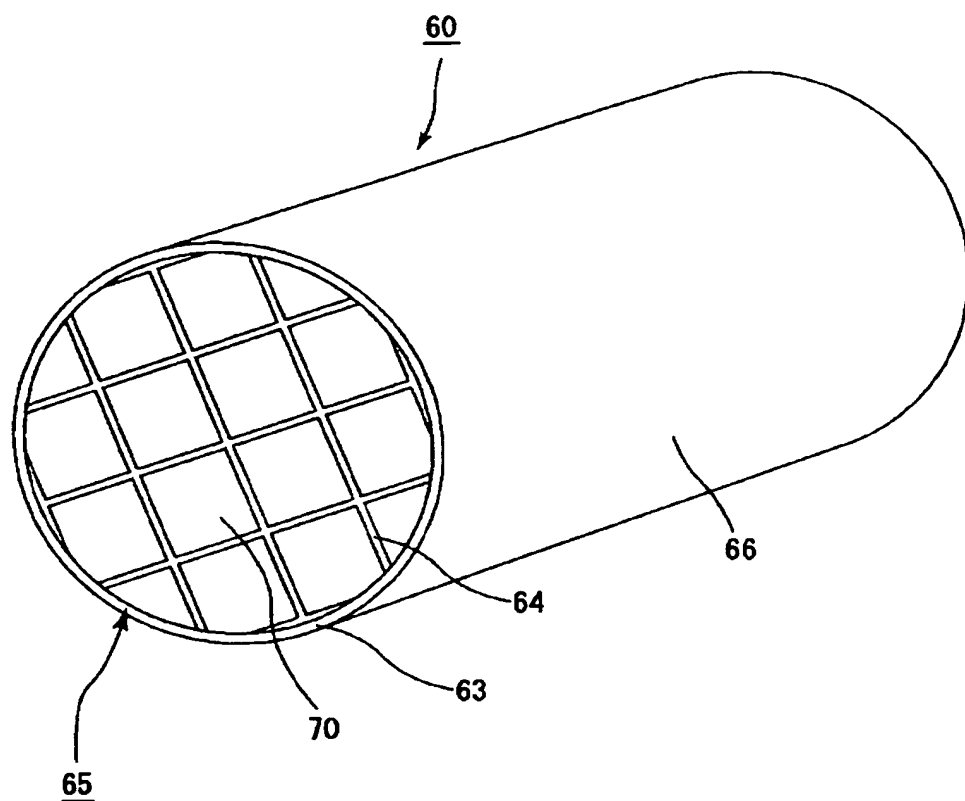
[図2]



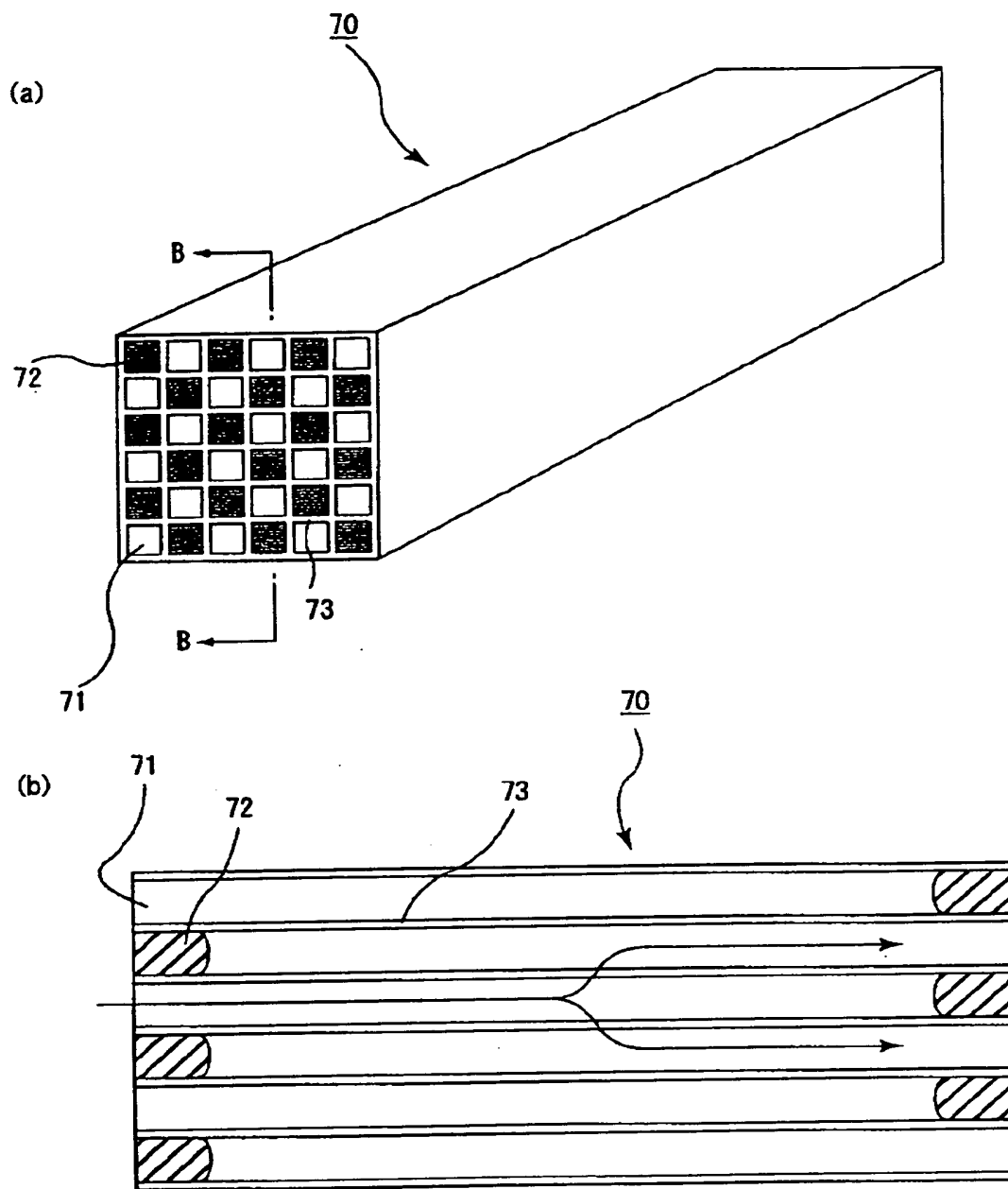
[図3]



[図4]

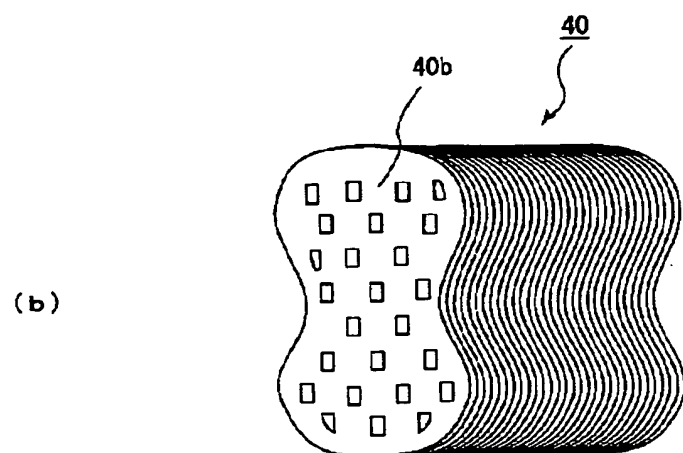
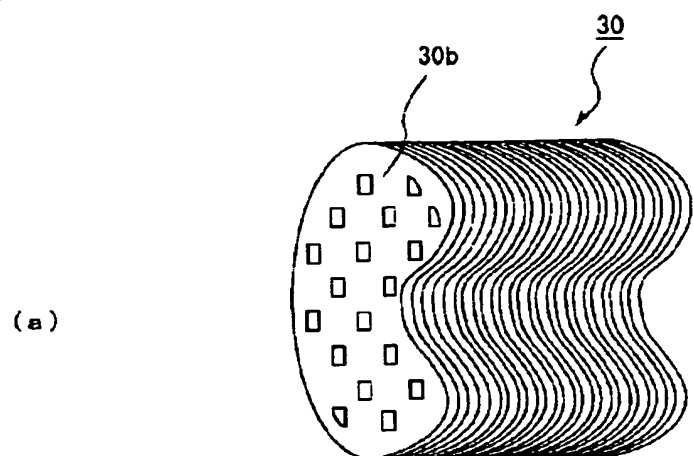


[図5]





[図9]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/008129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, B01J35/04, B01J23/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2002-349230 A (Isuzu Motors Ltd.),<br>04 December, 2002 (04.12.02),<br>Claims; Par. Nos. [0027] to [0032]<br>(Family: none)                                       | 1-8                   |
| A         | JP 7-213835 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>15 August, 1995 (15.08.95),<br>Claims; Par. No. [0014]<br>(Family: none)                             | 1-8                   |
| A         | JP 5-306614 A (Matsushita Electric Industrial<br>Co., Ltd.),<br>19 November, 1993 (19.11.93),<br>Claims; Par. Nos. [0017] to [0019]<br>& US 5322537 A & EP 575038 A1 | 1-8                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008129

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 8-12460 A (Osamu YAMAMOTO),<br>16 January, 1996 (16.01.16),<br>Claims; Fig. 1<br>(Family: none) | 2, 7, 8               |
| A         | JP 2003-1067 A (Isuzu Motors Ltd.),<br>07 January, 2003 (07.01.03),<br>Claims<br>(Family: none)    | 5                     |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008129

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl. 7 B01D 39/20、B01J 35/04、B01J 23/42

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl. 7 B01D 39/20、B01J 35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

| C. 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A               | JP 2002-349230 A (いすゞ自動車株式会社)<br>2002. 12. 04,<br>【特許請求の範囲】、段落【0027】-【0032】<br>(ファミリーなし) | 1-8              |
| A               | JP 7-213835 A (松下電器産業株式会社)<br>1995. 08. 15, 【特許請求の範囲】、段落【0014】<br>(ファミリーなし)              | 1-8              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 10. 2004

国際調査報告の発送日 09. 11. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 服部 智 4Q 8822  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 5-306614 A (松下電器産業株式会社)<br>1993. 11. 19,<br>【特許請求の範囲】、段落【0017】-【0019】<br>& US 5322537 A & EP 575038 A1 | 1-8              |
| A                     | JP 8-12460 A (山本 修)<br>1996. 01. 16, 【特許請求の範囲】、【図1】<br>(ファミリーなし)  | 2, 7, 8          |
| A                     | JP 2003-1067 A (いすゞ自動車株式会社)<br>2003. 01. 07, 【特許請求の範囲】<br>(ファミリーなし)                                       | 5                |